

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029737

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

---

(51)Int.Cl. C09D147/00  
C09D 5/00  
C09D 5/02  
C09D133/02  
C09D135/00

---

(21)Application number : 09-199249

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.07.1997

(72)Inventor : WATABE YASUHISA  
SUZUKI GINPEI  
YASUKAWA SHIRO  
KAWAHASHI NOBUO

---

(54) COPOLYMER LATEX FOR AQUEOUS COATING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a latex which exhibits a high stability over a long period, and provides a coating composition which yields a high-quality film with a chipping resistance, an appropriate film thickness and effective damping, sound insulation and adhesion abilities.

SOLUTION: A copolymer latex for aqueous coating is obtained by allowing (a) 5 to 60 wt.% aliphatic conjugated diene monomer, (b) 0.1 to 10 wt.% ethylene unsaturated carboxylic acid monomer, and (c) 30 to 94.9 wt.% of a monomer other than the above monomers (the total amount of monomers (a), (b) and (c) is 100 wt.%) to undergo copolymerization in the presence of an  $\alpha$ -methylstyrene dimer. Here, the copolymer has a loss factor (tan  $\delta$ ) possessing at least one peak at a temperature range of 0 to 60° C, and a toluene-insoluble content of 10 to 90 wt.%.  

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29737

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 147/00

C 0 9 D 147/00

5/00

5/00

N

5/02

5/02

133/02

133/02

135/00

135/00

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-199249

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月9日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 渡部 康久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 銀平

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 安川 史郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系塗料用共重合体ラテックス

(57) 【要約】

【課題】耐チップング性を有すると共に、適度な膜厚で効果的に制振性、防音性および密着性を有する高品質な塗膜を形成することができる塗料組成物を調製し得、且つ長期に渡り安定なラテックスを提供すること。

【解決手段】(a) 脂肪族共役ジエン系単量体5~60重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1~10重量%、および(c) これら単量体以外の他の単量体30~94.9重量%を $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの存在下に共重合して得られる共重合体ラテックスであって、その共重合体が、0~60℃の温度範囲に損失係数(tan  $\delta$ )が1以上のピークを有し、且つ共重合体のトルエン不溶分が10~90重量%である水系塗料用共重合体ラテックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 脂肪族共役ジエン系単量体5～60重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1～10重量%、および(c) これら単量体以外の他の単量体30～94.9重量%(ここで、単量体(a)、(b) および(c) の合計量は100重量%である)を $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの存在下に共重合して得られる共重合体ラテックスであって、その共重合体が、0～60℃の温度範囲に損失係数(tan  $\delta$ )が1以上のピークを有し、且つ共重合体のトルエン不溶分が10～90重量%であることを特徴とする水系塗料用共重合体ラテックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水系塗料用共重合体ラテックスに関し、詳しくは耐チップング性、制振性能、防音性能および密着性に優れた塗膜を形成し得る水系塗料に用いられる水系塗料用共重合体ラテックスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、走行中に跳ね上げられる飛び石、砂利等によって自動車ボデーの塗面に傷が付き、水分、寒冷時の凍結防止剤あるいは海岸付近の塩分等の付着によって、ボデーに錆が発生する。これを防ぐため、自動車ボデーの下部のタイヤハウス、床裏等には耐チップング塗料を塗布して塗膜を厚くし、塗膜の弾性により飛び石や砂利の衝突エネルギーを吸収することによって傷が素地まで至らないようにしている。

【0003】また、自動車ボデーには制振性、遮音性も要求され、自動車のボデーに塗布された従来の耐チップング塗料では飛び石、砂利等の跳ね上げによって起こる振動を緩和する性質(制振性)を十分に有していない。このため、フロア部分、ダッシュ部分にはアスファルトシート等の防音シートが貼着されていた。ところが、アスファルトシートは複雑な形状を有する部位への貼着が困難であり、また貼着作業を自動化することが困難なため多大な工数が必要とされていた。更にアスファルトシートは重量がかさみ、自動車の軽減の妨げとなっている等の不具合があった。

【0004】また、従来から用いられている上記耐チップング塗料は、通常共重合体ラテックスをベースとするものであるが、共重合体ラテックスを製造する重合工程において、凝集物の生成が頻発し共重合体ラテックスの安定性を損なうと共に、該凝集物が耐チップング塗料に混入することにより塗膜の品質を低下させていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐チップング性を有すると共に、自動車の軽減の妨げとならない適度な膜厚で効果的に制振性、防音性および密着性を有する塗膜を形成することができる水系塗料を調製し

得る水系塗料用共重合体ラテックスを提供することにある。本発明の他の目的は、凝集物の存在量が少なく長年に渡り安定であって、しかも水系塗料に適用したときに高品質の塗膜が形成される水系塗料用共重合体ラテックスを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的は、(a) 脂肪族共役ジエン系単量体5～60重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1～10重量%、および(c) これら単量体以外の他の単量体30～94.9重量%(ここで、単量体(a)、(b) および(c) の合計量は100重量%である)を $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの存在下に共重合して得られる共重合体ラテックスであって、その共重合体が、0～60℃の温度範囲に損失係数(tan  $\delta$ )が1以上のピークを有し、且つ共重合体のトルエン不溶分が10～90重量%であることを特徴とする水系塗料用共重合体ラテックスにより達成される。本発明の水系塗料用共重合体ラテックス(以下、単に「ラテックス」という場合がある)を適用して得られる水系塗料から形成される塗膜は、塗膜を構成する共重合体が特定の単量体を特定量共重合して得られ、且つ特定の物性を有することにより、常温付近での変形速度の極めて速い衝撃的な変形を吸収して高い制振性および防音性能を示すと共に耐チップング性および密着性等の諸特性に優れ、そして上記ラテックスの凝集物含量が著しく減少してラテックスが安定化し、該水系塗料から高品質の塗膜が得られる。以下本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点および効果が明らかとなるであろう。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のラテックスは、(a) 脂肪族共役ジエン系単量体(本明細書では「単量体(a)」という場合もある)5～60重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体(本明細書では「単量体(b)」という場合もある)0.1～10重量%、および(c) これら単量体以外の他の単量体(本明細書では「単量体(c)」という場合もある)30～94.9重量%を $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの存在下に共重合体して得られる。

【0008】単量体(a)としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン等が挙げられるが、特に好ましくは1,3-ブタジエンである。これらの単量体(a)は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。単量体(a)は、共重合体にゴムのな性質、即ち適度な柔軟性と伸びを与え、耐衝撃性を付与する成分であり、全共重合成分の5～60重量%、好ましくは15～50重量%を占める。単量体(a)が上記範囲であることにより、密着性、制振性および耐チップング性の適切なバランスが得られる。

【0009】単量体(b)としては、例えばイタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられ、なかでもアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。これら単量体(b)は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。単量体(b)は、全共重合成分の0.1~10重量%、好ましくは0.2~8重量%、更に好ましくは0.5~5重量%を占める。単量体(b)が上記範囲を占めることにより、ラテックスの製造時、即ち単量体の重合時、ラテックスの安定性を良好に維持することができ、多量の凝集物の発生あるいは粘度の大幅な上昇を抑制することができる。その結果、本発明のラテックスから水系塗料を製造するときに、充填材等の分散作業性を良好に維持することができる。

【0010】単量体(c)は、単量体(a)および(b)の種類および使用量とを組み合わせ、その種類および使用量を選択することにより、共重合体の物性、例えば損失係数(tan δ)のピーク値、ピークの位置(温度範囲)、ガラス転移点、その他共重合体の機械的性質を調整することができる。単量体(c)は、単量体(a)および(b)と共重合可能な単量体であり、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート、シアン化ビニル化合物、酢酸ビニル、アクリルアミド系化合物等が挙げられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、このうち特にメチルメタアクリレートが好ましい。ビニルシアン化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、このうち特にアクリロニトリルが好ましい。アクリルアミド系化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。以上の単量体(c)のなかでも、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリレートが好ましい。これら単量体(c)は、単独であるいは二種以上組み合わせ用いてもよい。全共重合成分中に単量体成分(c)の占める割合は、30~94.9重量%、好ましくは30~85重量%であり、この範囲内から適宜選択される。

【0011】本発明のラテックスの共重合体は、0~60℃、好ましくは5~50℃の温度範囲に損失係数(tan δ)のピークが存在し、該ピークの値は1.0以上、好ましくは1.2以上である。この条件を充足することにより、本発明のラテックスを水系塗料に適用したときに、得られる塗膜は厚膜としなくとも、その使用温度において十分な制振性および防音性能が得られる。

【0012】本発明のラテックスに含有される共重合体は、トルエン不溶分が10~90重量%、好ましくは20~80重量%である。ここで、トルエン不溶分は、実施例においてその測定方法が詳しく記載されているように、室温での不溶分である。トルエン不溶分が上記範囲であると、本発明のラテックスを水系塗料に適用したときに、自動車のボディーを構成する基材との密着性、耐チップング性等の塗膜の特性を高水準に維持することができる。

【0013】本発明のラテックスの共重合体は、ガラス転移点が、好ましくは-30~50℃、より好ましくは-20~40℃である。ガラス転移点が上記範囲にあることにより、水系塗料から形成される塗膜の密着性、制振性等に一層優れる結果となる。

【0014】本発明のラテックスに含有される共重合体が、損失係数(tan δ)に関する特定およびトルエン不溶分に関する特定、更にはガラス転移点の好ましい範囲を充足するようにするには、基本的には、実際に採用される前記単量体(a)、(b)および(c)の種類に応じて、前記で特定された範囲内で各単量体の量を選択すると共に、後述する上記共重合体を製造する方法において、添加される連鎖移動剤の量等を選択して分子量を調節することにより行うことができる。勿論、共重合体の物性に影響を与える因子は、反応装置、重合方法、その他諸々の重合条件があるが、これらが一定となれば、適宜実験を行うことにより各単量体の量および連鎖移動剤の量を容易に選択することができる。

【0015】以上の組成および物性を有する共重合体を含有するラテックスは、上記単量体(a)、(b)および(c)を、水系媒体中、ラジカル重合開始剤の存在下に乳化重合することによって製造することができる。この際、本発明では、連鎖移動剤としてα-メチルスチレンダイマーを用いて、共重合体の分子量調節を行う。連鎖移動剤としてα-メチルスチレンダイマーを用いることにより、生成する共重合体の凝集が減少し、製造されたラテックス中の凝集物含量が著しく低減する。その結果、ラテックスの安定性が長期間保証され、ラテックスを水系塗料に適用した場合も塗料の安定性が長期間維持される。それと共に、この水系塗料から形成される塗膜は凝集物を殆ど含有しないので、塗料品質に優れ、且つ異臭が低減される。

【0016】連鎖移動剤としてのα-メチルスチレンダイマーは、それ自体公知の物質であり、例えば酸触媒の存在下にα-メチルスチレンをダイマー化することにより下記の異性体の混合物として得られる。

(i) 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン  
 (ii) 2, 4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン  
 (iii) 1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン  
 上記の3種類の異性体のうち、(i)の $\alpha$ -メチルスチレンダイマーが最も好ましいが、他の異性体も使用することができる。また、オリゴマー化後、精製が行われていないこれら異性体の混合物であってもよい。好ましい混合物として、異性体(i)が40重量%以上、異性体(ii)と異性体(iii)の合計量が60重量%以下のもの、より好ましい混合物として、異性体(i)が60重量%以上、異性体(ii)と異性体(iii)の合計量が40重量%以下のもの、特に好ましい混合物として、異性体(i)が70重量%以上、異性体(ii)と異性体(iii)の合計量が40重量%以下のものを挙げる事ができる。 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー中には、本発明の目的の達成を妨げない程度に少量の不純物、例えば未反応 $\alpha$ -メチルスチレン、上記3種類以外の $\alpha$ -メチルスチレンのオリゴマーまたはポリマーを含有していてもよい。

【0017】本発明では、連鎖移動剤として $\alpha$ -メチルスチレンダイマーと共に、そのほかの連鎖移動剤を併用することができる。併用することができる連鎖移動剤としては、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類； $n$ -ヘキシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $t$ -ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルフィド等のキサントゲン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；その他、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、タービノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン等通常の乳化重合で使用可能なものを挙げる事ができるが、好ましくはメルカプタン類、タービノーレンであり、これらを併用すると連鎖移動が一層効果的になる。使用される連鎖移動剤合計量中、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの量は、通常20~100重量%、好ましくは30~100重量%である。 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー以外の連鎖移動剤を併用することにより相乗効果が得られる場合は、上記範囲に制限されずに適宜に選択される。 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー以外の連鎖移動剤と併用することにより、連鎖移動が一層効果的になり、この場合 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの量は、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー以外の連鎖移動剤との合計量に対して30~95重量%、特に30~85重量%であることが好ましい。また、連鎖移動剤の合計量は、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部である。

【0018】本発明のラテックスを乳化重合により製造

する際、上記連鎖移動剤以外に、乳化剤、ラジカル重合開始剤、キレート化剤、無機電解質等を用いて該乳化重合を行なうことができる。乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの硫酸エステル等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型等を挙げる事ができる。両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第4級アンモニウム塩を持つものが挙げられ、具体的にはラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のベタイン類、ラウリル- $\beta$ -アラニン、ステアリル- $\beta$ -アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシン等のアミノ酸タイプのもの等が用いられる。

【0019】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤、過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル等の油溶性重合開始剤、還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤等が、それぞれ単独であるいは組み合わせで使用できる。キレート化剤、無機電解質等も公知のものが使用できる。

【0020】本発明のラテックスを上記乳化重合法で製造する場合、(i)重合器に単量体全量を一括で仕込み重合する方法、(ii)重合器に単量体の一部を仕込んで重合した後、その残りを連続的にあるいは断続的に重合器に供給する方法（以下「2段重合法」という）、および(iii)単量体を重合の始めから連続的に供給する方法等の方法を探ることができる。また、これらの重合方法を組み合わせることもできる。重合温度は、通常5~90℃、好ましくは20~85℃である。重合時間は、通常10~30時間である。また、重合は攪拌下に行われる。

【0021】このようにして得られた本発明のラテックスは、共重合体の微粒子が水系溶媒中に、好ましくは70~350nm、さらに好ましくは80~250nmの粒子径で分散している。本発明のラテックスの最低造膜温度は、好ましくは60℃未満であり、より好ましくは50℃未満、さらに好ましくは40℃未満である。従って、形成される塗膜の密着性および耐チップング性の観点から上記最低造膜温度はなるべく低いことが好ましい。

【0022】本発明のラテックスに、所望に応じて適切な添加剤類を含有することにより水系塗料を調製するで

きる。このような添加剤の例としては、充填材類、着色剤類、防腐剤類、分散剤類、増粘剤類、揺変剤類、凍結防止剤類、pH調整剤類等を例示することができる。

【0023】充填材の例としては、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、珪藻土、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ、ゴム粉末、グラファイト、プラスチックバルーン、ガラスバルーン等が挙げられ、更に酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤も充填材として使用し得る。これらの充填材の添加量は、上記ラテックス（固形分として）100重量部に対して、通常100～500重量部、好ましくは150～400重量部である。上記範囲の添加量であれば、形成される塗膜の密着性、耐チップング性等の特性は維持され、また塗膜形成時に乾燥加熱による膨れが生じることもなく、常温乾燥しても乾燥性は維持される。

【0024】また、着色剤としては、各種の有機顔料、無機顔料が広く利用できるが、無毒性防錆顔料の利用が好ましい。このような顔料の例としては、例えば、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸チタン等のリン酸系防錆顔料、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸亜鉛カリウム等のモリブデン酸系防錆顔料、ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、メタホウ酸カルシウム等のホウ酸系防錆顔料等を挙げることができる。着色剤の添加量は、上記ラテックス（固形分として）100重量部に対して通常0～50重量部、好ましくは0～40重量部である。過剰量の添加は塗料の安定性が損なわれる。

【0025】分散剤の例としては、ポリカルボン酸ナトリウム塩、縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、若しくはアンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、若しくはフェノールエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を挙げることができる。その使用量も適当に選択できるが、上記共重合体ラテックス（固形分として）100重量部に対して、通常10重量部未満で、好ましくは0.05～7重量部である。過剰量の添加は、塗膜形成時の乾燥加熱によって膨れ等が生じる場合がある。

【0026】増粘剤または揺変剤の例としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体、ポリエーテル化合物、ウレタン変性ポリエーテル系化合物、ポリカルボン酸化合物、およびそのナトリウム塩、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールエーテル等のポリオキシエチレン誘導体、アルギン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ペントナイト等の無機質等の増粘剤を例示できる。その添加量は、上記共重合体ラテックス（固形分として）100重量部に対して、通常20重量部未満、好ましくは0.

1～20重量部である。

【0027】凍結防止剤の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等の凍結防止剤を例示できる。その添加量は、上記共重合体ラテックス（固形分として）100重量部に対して、通常20重量部未満、好ましくは0～10重量部である。過剰量の添加は、下地である自動車ボデー鋼板の塗膜を侵すことがある。pH調整剤の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等を例示できる。その使用量は上記共重合体ラテックスのpHを所望のpH領域に調整し得る量である。

【0028】上記共重合体ラテックスを含む塗料組成物は、ニーダー、プラネタリーミキサー、ディゾルバー、コーレスミキサー等の従来の公知の塗料分散攪拌機によって攪拌、混練り、分散して製造される。また、必要に応じて脱泡工程を含んでもよい。得られた塗料組成物の性状は、例えば、比重が約0.9～1.7、pHが約7～11、不揮発分が約60%以上、BH型粘度計を用いて測定した粘度が約10,000～50,000mPa sである。

【0029】製造された塗料組成物は、エアレスブレード、エアスプレー、ミニベル、回転式塗装機、静電塗装機、ヘラ塗り、刷毛塗り等の従来公知の塗装手段によって塗布される。本発明による塗料組成物は耐チップング性に加えて制振性、防音性を付加したものであるため、従来塗布していた自動車ボデー床裏、ロッカーパネル部、フロント、リヤフェンダー部、フロントエブロン部等に加えて、従来アスファルトシートを施工していた車室内側等のフロア部、ダッシュパネル部、フロア部中央のトンネル部、ドアパネル部等にも塗布することができる。更に、家電製品、OA機器、建設用機械部品等にも適用することができる。塗料組成物を塗布した後の乾燥は、加熱（110～140℃）処理によってあるいは常温乾燥（80℃以下）処理によって、塗膜を形成することができる。本発明のラテックスは、制振性、防音性を有する塗膜を形成するための水系耐チップング塗料、水系制振塗料等に好適に使用される。

【0030】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例において割合を示す部および%はそれぞれ重量部および重量%を意味するものである。また、実施例で使用されるα-メチルスチレンダイマーは、(i)2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン92重量%以上、(ii)2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン5重量%以下、(iii)1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダン1.5重量%以下、お

よび $\alpha$ -メチルスチレンダイマー1.0重量%以下からなる混合物である。

#### 【0031】〔共重合体のラテックスの製造〕

(実施例1~3) 下記の如く、2段重合法で乳化重合を行った。攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム1.0部、重亜硫酸ナトリウム0.5部、 $t$ -ドデシルメルカプタン0.2部(但し、実施例3の場合0.5部)、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.5部、および表1に示した第1段単量体成分を一括して仕込み、45℃で6時間反応させ、重合転化率が70%以上であることを確認した。引き続いて、 $t$ -ドデシルメルカプタン0.2部(但し、実施例3の場合、1.0部)、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.5部、および表1に示した第2段単量体成分を60℃で7時間にわたって連続的に添加して重合を継続させ、更に連続添加終了後6時間にわたって70℃で反応させ、共重合体のラテックスを得た。最終的な重合転化率は98~99%であった。得られたラテックス中の共重合体の損失係数(tan $\delta$ )、トルエン不溶分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を下記の方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0032】(1) 損失係数(tan $\delta$ )の測定  
得られた共重合体ラテックスを100℃で20時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。上記乾燥フィルムを動的粘弾性試験(Dynamic Mechanical Thermal Analyzer: POLYMER LABORATORIES社製)を用いて測定した。測定周波数は30Hzとした。数値が高いほど制振性効果大である。

#### (2) トルエン不溶分の測定

得られた共重合体ラテックスを100℃で20時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。上記乾燥フィルムを120メッシュ(JIS)の金網で覆い、50℃のトルエンに24時間浸漬し、その後金網を引き上げ、80℃で1時間乾燥した後、残留フィルムの重量を測定してフィルムの不溶分(重量%)を測定した。

#### 【0033】(3) ガラス転移点(T<sub>g</sub>)の測定

得られた共重合体ラテックスを100℃で20時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。上記乾燥フィルムについて、示差走査熱量計(DSC: デュボン社製)を用いASTM D3418-75に準じてT<sub>g</sub>を測定した。

#### (4) ラテックス粒子径の測定

ラテックス中の共重合体の平均粒子径は、コールター社製のサブミクロアナライザー(モデルN4)で、常法により求めた。

【0034】(実施例4) 攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム1.0部、重亜硫酸ナトリウム0.5部、 $t$ -ドデシルメルカ

プタン0.2部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.5部、および表1に示した第1段単量体成分を一括して仕込み、45℃で6時間反応させ、重合添加率が90%以上であることを確認した。引き続いて、 $t$ -ドデシルメルカプタン0.2部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.5部、および表1に示した第2段単量体成分を60℃で4時間にわたって連続的に添加して重合を継続させ、連続添加終了後6時間にわたって70℃で反応させた。最終的な重合添加率は98%であった。得られたラテックス中の共重合体の損失係数、トルエン不溶分、ガラス転移点および粒子径を測定した結果を表2に示した。

【0035】(比較例1) 攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム0.8部、重亜硫酸ナトリウム0.5部、 $t$ -ドデシルメルカプタン0.4部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.8部、および表1に示した第1段単量体成分を一括して仕込み、45℃で7時間反応させ、重合転化率が70%以上であることを確認した。引き続いて、 $t$ -ドデシルメルカプタン0.2部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー0.5部、および表1に示した第2段単量体成分を60℃で7時間にわたって連続的に添加して重合を継続させ、更に連続添加終了後6時間にわたって70℃で反応させ、共重合体のラテックスを得た。最終的な重合転化率は99%であった。得られたラテックス中の共重合体の損失係数(tan $\delta$ )、トルエン不溶分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を実施例1と同様な方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0036】(比較例2) 比較例1において、第2段共重合の際、 $t$ -ドデシルメルカプタンの添加量を2.0部、ブタジエンの添加量を30.0部、スチレンの添加量を37.5部とする以外は、比較例1と同様に共重合を行い、ラテックスを得た。得られたラテックス中の共重合体の損失係数(tan $\delta$ )、トルエン不溶分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を実施例1と同様な方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0037】(比較例3) 比較例2において、第1段共重合および第2段共重合の際、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーを添加せず、且つ第2段の共重合の際、 $t$ -ドデシルメルカプタンの添加量を0.2部とする以外は、比較例2と同様に共重合を行い、ラテックスを得た。得られたラテックス中の共重合体の損失係数(tan $\delta$ )、トルエン不溶分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を実施例1と同様な方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0038】(比較例4) 比較例2において、第1段共重合の際、 $t$ -ドデシルメルカプタンの添加量を0.1部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーの添加量を0.2部とし、且つ第2段共重合の際、 $t$ -ドデシルメルカプタンの添加量を0.1部とする以外は、比較例2と同様に共



重合を行い、ラテックスを得た。得られたラテックス中の共重合体の損失係数 ( $\tan \delta$ )、トルエン不溶分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を実施例 1 と同様な方法で測定し、その結果を表 2 に示した。

【0039】(比較例 5) 比較例 1 において、第 2 段共重合の際、ブタジエンの添加量を 14.0 部、スチレンの添加量を 73.5 部とする以外は、比較例 1 と同様に共重合を行い、ラテックスを得た。得られたラテックス中の共重合体の損失係数 ( $\tan \delta$ )、トルエン不溶 \*

(配合)

ラテックス (固形分として)	100.0 部
分散剤	0.2 部
消泡剤	1.0 部
炭酸カルシウム	150.0 部
タルク	50.0 部
増粘剤	粘度が 30,000 mPa s となるように添加
水	全固形分が 70% となるように添加

各実施例のラテックスから調製された塗料組成物をエアレススプレー塗装機を用いて、厚さ 0.8 mm のカチオン電着板の片面に塗膜の膜厚が 1.6 mm の厚さとなるように塗装した。塗装した板を 90℃ で 10 分と室温で 1 日の乾燥を行い試験片を得、下記の評価を行った。

【0041】(1) 耐チップング性

試験片の塗膜面にグラベロ試験機により 6 号碎石 500 gr を 5 Kg/cm<sup>2</sup> の圧力で 5 回噴射し、試験片の状態を観察した。

○: 傷つきなし

△: 層間剥離あり

×: 界面剥離あり

(2) 防音性

試験片の塗膜面に 1 m の高さから 10 φ のスチールボールを落下させ、その際に生じる衝突音を指示騒音計で 5 回測定し平均値を求めた。数値の小さいほど防音性効果が高いと評価される。

(3) 密着性

試験片の塗膜面について JIS K 5400 に準じてテープ剥離

\* 分、ガラス転移点およびラテックス粒子径を実施例 1 と同様な方法で測定し、その結果を表 2 に示した。

【0040】(塗料組成物の調製および評価) 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 で製造したラテックスを用いて、下記の処方により塗料組成物を調製した。下記配合で、分散剤はヘキサメタリン酸ナトリウムであり、消泡剤は信越化学工業 (株) 製、商品名: KM-71 であり、増粘剤はポリアクリル酸ナトリウムである。

法 (2 mm クロスカット) で 3 回測定し平均値を求めた。数値の大きいほど密着性が良好と評価される。

(4) 臭気

下記の三段階評価を行った。

○: 臭気なし

△: 臭気を感じられる

X: 強い臭気を感じられる

(5) 制振性

長さ 250 mm、幅 10 mm、厚さ 0.8 mm のカチオン電着板の片面に、厚さ 1.6 mm の塗膜を形成し、試験片とした。この試験片について、片持梁共振法により曲げ振動 2 次共振点の複合系損失係数  $[\eta]$  を 25℃ の雰囲気下で測定し、複合系損失係数  $[\eta]$  の値によって次のように標記した。

○:  $[\eta]$  が 0.05 以上

X:  $[\eta]$  が 0.05 未満

上記の評価方法で評価した結果を表 2 に示した。

【0042】

【表 1】



	実施例				比較例						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5		
第 1 段成分											
α-MD	0.5	実施例 1 と同じ		0.5	0.8	0.8	-	0.2	0.8		
単量体				実施例 1 と同じ							
BD	8.0										8.0
ST	10.0										10.0
MMA	3.0										3.0
AA	0.5										-
TA	0.5										0.5
MAA	-										0.5
第 2 段成分											
α-MD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5		
単量体						実施例 1 と 同じ					
BD	30.0	20.0	実施	30.0	45.0				14.0		
ST	37.5	47.5	例 1	37.5	22.5				73.5		
MMA	10.0	10.0	と同	10.0	10.0				10.0		
AA	1.5	1.5	じ	-	1.5				1.5		
TA	1.0	1.0		1.0	1.0				1.0		
MAA	-	-		1.5	-				-		

【0043】

\* \* 【表 2】

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
(共重合体物性)									
tan δ	1.3	1.4	1.2	1.3	1.4	0.9	1.2	1.3	1.2
ビーク温度 (°C)	10	40	10	10	15	10	10	10	70
トルエン不溶分 (%)	65	55	35	65	80	5	45	85	85
T <sub>g</sub> (°C)	5	33	5	5	-25	5	-10	5	60
粒子径 (nm)	150	140	150	155	185	135	150	180	140
(塗膜物性)									
耐ビヤンク性	○	○	○	○	○	×	△	○	×
防音性 (dB(A))	90	100	89	91	92	92	90	93	110
密着性	10	10	10	10	10	8	8	2	0
臭気	○	○	○	○	○	○	△	○	○
割損性	○	○	○	○	×	○	○	○	×

【0044】表における略号は、以下の通りである。

BD: ブタジエン

AA: アクリル酸

ST: スチレン

TA: イタコン酸

MMA：メチルメタクリレート      MAA：メタクリル酸  
 $\alpha$ -MD： $\alpha$ -メチルスチレンダイマー

【0045】表1および表2の結果から、本発明(実施例1～4)のラテックスから調製された水系塗料組成物から形成された塗膜は、耐チップング性、密着性、防音性および制振性に優れていることが明らかである。一方、比較例1のラテックス中の共重合体の損失係数( $\tan \delta$ )のピーク位置は $-15^{\circ}\text{C}$ であり、このラテックスを用いた塗料組成物から形成された塗膜は制振性能に劣る。比較例2のラテックス中の共重合体は、損失係数( $\tan \delta$ )のピーク値が0.9であると共にトルエン不溶分が5重量%といずれも本発明の範囲からはずれている。このラテックスを用いた塗料組成物から形成された塗膜は、耐チップング性および制振性能に劣る。比較例3のラテックスは、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーを用いずに重合して、製造されたものである。このラテックスを用いた塗料組成物から形成された塗膜は、耐チップング性に劣り、塗膜に臭気がある。比較例4のラテックス中の共重合体は、トルエン不溶分が95重量%であ \*

\*る。このラテックスを用いた塗料組成物から形成された塗膜は、密着性に劣る。比較例5のラテックス中の共重合体の損失係数( $\tan \delta$ )のピーク位置は $70^{\circ}\text{C}$ であり、このラテックスを用いた塗料組成物から形成された塗膜は、耐チップング性、密着性および制振性能に劣る。

【0046】

10 【発明の効果】本発明のラテックスを用いた塗料組成物から形成される塗膜は、耐チップング性および密着性に優れることに加えて、アスファルトシート状制振材と同等以上の制振性能を有し、且つ防音性能も兼ね備え、これによって、自動車の乗員の快適な環境を提供することができる。さらに、制振材料の施工が塗装によりできることから、ロボットによる自動化が可能となり極めて工業的価値が高い。更に、上記塗料組成物は、家庭電化製品、住宅建築、各種機械等の塗料としても使用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 川橋 信夫  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
 成ゴム株式会社内